



(21) 申请号 202510180275.6

(22) 申请日 2025.02.19

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 119650714 A

(43) 申请公布日 2025.03.18

(73) 专利权人 扬州纳力新材料科技有限公司

地址 225200 江苏省扬州市江都区仙女镇
浦江东路168号

(72) 发明人 申鹏程 李瑞平 李学法 张国平

(74) 专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

专利代理师 黄绮颖

(51) Int.Cl.

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

KR 100796526 B1, 2008.01.21

KR 100841083 B1, 2008.06.25

审查员 王锦玲

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

一种低残余应力的功能集流体及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请具体公开了一种低残余应力的功能集流体及其制备方法和应用。一种低残余应力的功能集流体,包括两个金属层和设置在两个金属层之间的聚合物层;其中,聚合物层中从聚合物层的表面至远离金属层的第2-3 μm 的范围记为A区,金属层中从靠近聚合物层的金属层的表面至远离聚合物层的第100nm的范围记为B区,A区和B区即为聚合物层与金属层的交界区;功能集流体中含有氮离子,聚合物层与金属层的交界区中的氮离子浓度占功能集流体中的氮离子总浓度的80%以上。本申请具有减弱功能集流体的残余应力,提高功能集流体的稳定性以提高电池的循环寿命、安全性能的优点。

1. 一种低残余应力的功能集流体, 其特征在于: 所述功能集流体包括两个金属层和设置在两个金属层之间的聚合物层;

其中, 所述聚合物层中从所述聚合物层的表面至远离所述金属层的第2-3 μm 的范围记为A区, 所述金属层中从靠近所述聚合物层的所述金属层的表面至远离所述聚合物层的第100nm的范围记为B区, 所述A区和所述B区即为所述聚合物层与所述金属层的交界区;

所述功能集流体中含有氮离子, 所述聚合物层与所述金属层的交界区中的氮离子浓度占所述功能集流体中的氮离子总浓度的80%以上。

2. 根据权利要求1所述的低残余应力的功能集流体, 其特征在于: 所述聚合物层的厚度为4-6 μm 。

3. 根据权利要求1所述的低残余应力的功能集流体, 其特征在于: 任意一个所述金属层的厚度为1-2 μm 。

4. 根据权利要求2所述的低残余应力的功能集流体, 其特征在于: 所述聚合物层包括聚丙烯膜、聚醚醚酮膜、聚苯硫醚膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚酰亚胺膜中的至少一种。

5. 根据权利要求3所述的低残余应力的功能集流体, 其特征在于: 所述金属层包括铜箔、铝箔中的任意一种。

6. 根据权利要求1-5任一项所述低残余应力的功能集流体的制备方法, 其特征在于: 包括如下步骤:

S1, 在所述聚合物层的两个表面上复合所述金属层得到集流体成品, 所述集流体成品置于真空氛围中, 向所述集流体成品的两个所述金属层的表面注入氮离子束, 得到预处理集流体;

S2, 注入操作结束后, 对所述预处理集流体进行保温处理后冷却, 即得所述功能集流体。

7. 根据权利要求6所述的低残余应力的功能集流体的制备方法, 其特征在于: S1中的真空氛围中压强为 6×10^{-4} - 2×10^{-3} Pa。

8. 根据权利要求6所述的低残余应力的功能集流体的制备方法, 其特征在于: S1中, 所述金属层采用磁控溅射、电子束蒸发或激光脉冲沉积法制备得到。

9. 根据权利要求6所述的低残余应力的功能集流体的制备方法, 其特征在于: S1的注入操作过程中, 所述氮离子束的注入能量为50-150keV, 所述氮离子束的离子束流强度为5-20mA, 所述氮离子束的注入剂量为 5×10^{16} - 5×10^{17} 离子/ cm^2 。

10. 根据权利要求6所述的低残余应力的功能集流体的制备方法, 其特征在于: S2中, 保温温度为80-90 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为3-5min; 冷却速率为1-3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 直至冷却至20-25 $^{\circ}\text{C}$ 。

11. 一种极片, 其特征在于: 包括如权利要求1-5任一项所述的功能集流体或权利要求6-10任一项所述方法制备得到的功能集流体以及位于所述功能集流体之上的电极活性材料。

12. 一种锂电池单体, 其特征在于: 包括如权利要求11所述的极片。

13. 一种电池组, 其特征在于: 包括如权利要求12所述的锂电池单体。

14. 一种用电设备, 其特征在于: 包括如权利要求12所述的锂电池单体或如权利要求13所述的电池组。

一种低残余应力的功能集流体及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及锂电池技术领域,尤其是涉及一种低残余应力的功能集流体及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着新能源技术和电子科技的高速发展,电池正逐渐成为研究热点,如何提升电池的循环寿命、安全性能、能量密度等已是重中之重。集流体作为电池结构中的重要一环,能够将电池中活性物质产生的电流进行汇集,以形成较大的对外电流输出,集流体性能的优劣会直接影响电池的循环寿命、安全性能、能量密度等。

[0003] 目前,锂电池、钠电池中的正、负极片多使用铝箔、铜箔作为集流体,这类集流体具有较高的成本,不利于电池成本的控制以及能量密度的提升。而功能集流体相较于传统箔材集流体具有明显优势,功能集流体通常是一种“三明治”结构,内层为聚合物高分子层,两侧为沉积在聚合物高分子层上的金属导电层;功能集流体表层的金属导电层较薄、内层的聚合物高分子层较轻,能够很好地减轻功能集流体的整体重量,进而有助于提高锂电池的能量密度;同时,功能集流体表面较薄的金属导电层在锂电池发生热失控时较传统箔材集流体更容易断开,从而隔绝活性物质与集流体的连接,阻止锂电池热失控的继续进行,有助于提高锂电池的安全性能。

[0004] 功能集流体虽具有成本低、质量轻的优势,但是在实际应用过程中发现,功能集流体中的金属导电层在聚合物高分子层表面上沉积速率过快时会产生残余应力,进而导致功能集流体出现应力变形,增加金属导电层从聚合物高分子层上脱落的风险,这将不利于电池循环寿命、安全性能的提升。

发明内容

[0005] 为了减弱功能集流体的残余应力,提高功能集流体的稳定性以提高电池的循环寿命、安全性能,本申请提供一种低残余应力的功能集流体及其制备方法和应用。

[0006] 第一方面,本申请提供一种低残余应力的功能集流体,采用如下的技术方案:

[0007] 一种低残余应力的功能集流体,所述功能集流体包括两个金属层和设置在两个金属层之间的聚合物层;

[0008] 其中,所述聚合物层中从所述聚合物层的表面至远离所述金属层的第2-3 μm 的范围记为A区,所述金属层中从靠近所述聚合物层的所述金属层的表面至远离所述聚合物层的第100nm的范围记为B区,所述A区和所述B区即为所述聚合物层与所述金属层的交界区;

[0009] 所述功能集流体中含有氮离子,所述聚合物层与所述金属层的交界区中的氮离子浓度占所述功能集流体中的氮离子总浓度的80%以上。

[0010] 通过在功能集流体中注入氮离子,并控制聚合物层与金属层交界区的氮离子的浓度占比,第一,一方面,注入功能集流体中的氮离子能够在交界区处形成大量的氮化铜等化合物,这些化合物能够作为增强剂,通过与铜层形成牢固的结合以增强金属层的稳定性和

耐用性;另一方面,氮化铜的产生也可以改善金属层与聚合物层交界区处的结构,使其位于金属层中的交界区的部分更加致密、均匀,从而减少聚合物层与金属层界面处因结构不均匀而产生的残余应力,改变功能集流体的晶体结构和力学性能,从而降低残余应力,提高金属层在聚合物层表面的结合稳定性。第二,氮离子注入功能集流体中的金属层后,会在金属层中产生缺陷和位错,这都可以提供应力释放途径,从而调整金属层中的残余应力使其降至较低的水平。第三,注入功能集流体中的氮离子中的一部分也会渗入到聚合物层,并与聚合物层中的高分子发生碰撞和相互作用,产生一定的能量传递和损伤,将导致分子链的断裂、重排和交联,从而改变材料的内部结构和应力分布,进而降低功能集流体的整体残余应力。基于此,低残余应力的功能集流体在锂电池中使用,有助于提高锂电池的循环寿命和安全性能。

[0011] 优选地,所述聚合物层的厚度为4-6 μm 。

[0012] 优选地,任意一个所述金属层的厚度为1-2 μm 。

[0013] 通过控制聚合物层和金属层的厚度,金属层厚度控制在合适的范围内,在保证集流体具有足够导电性的同时减少材料的用量,有助于提高锂电池的能量密度,并且,聚合物层厚度控制在合适的范围内可以有效地防治电池内部短路,进一步增强聚合物层的绝缘性,避免电池在使用过程中出现安全隐患。

[0014] 优选地,所述聚合物层包括聚丙烯(PP)膜、聚醚醚酮(PEEK)膜、聚苯硫醚(PPS)膜、聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜、聚酰亚胺(PI)膜中的至少一种。

[0015] 优选地,所述金属层包括铜箔、铝箔中的任意一种。

[0016] 第二方面,本申请提供一种低残余应力的功能集流体的制备方法,采用如下的技术方案:

[0017] 一种低残余应力的功能集流体的制备方法,包括如下步骤:

[0018] S1,在所述聚合物层的两个表面上复合所述金属层得到集流体成品,所述集流体成品置于真空氛围中,向所述集流体成品的两个所述金属层的表面注入氮离子束,得到预处理集流体;

[0019] S2,注入操作结束后,对所述预处理集流体进行保温处理后冷却,即得所述功能集流体。

[0020] 优选地,S1中的真空氛围中压强为 6×10^{-4} - 2×10^{-3} Pa。

[0021] 上述真空氛围中进行氮离子注入操作,能够保证电子和离子的高速运动,达到加工工件的目的避免电子束和离子束的速度衰减,以保证加工效果和加工质量。

[0022] 优选地,S1中,所述金属层采用磁控溅射、电子束蒸发或激光脉冲沉积法制备得到。

[0023] 优选地,S1的注入操作过程中,所述氮离子束的注入能量为50-150keV,所述氮离子束的离子束流强度为5-20mA,所述氮离子束的注入剂量为 5×10^{16} - 5×10^{17} 离子/ cm^2 。

[0024] 通过控制氮离子束的注入能量,能够调整氮离子在功能集流体中的渗透深度,使氮离子能够主要集中在聚合物层与金属层的交界区域中,以实现降低金属层残余应力的作用,提高金属层在聚合物层表面上的稳定性。当注入能量过低,氮离子可能仅在功能集流体的表面浅层分布,无法有效地影响到内部的残余应力,导致功能集流体中残余应力消除效果不明显,而注入能量过高,可能会导致功能集流体的内部结构过度损伤,甚至改变功能集

流体的原有性能,虽然能在一定程度上消除残余应力,但却产生了新的性能问题。

[0025] 通过控制氮离子束的离子束流的强度,能够调整单位时间内注入到功能集流体中的氮离子的数量,以产生足够数量的氮化物和位错、缺陷等来消除功能集流体中的残余应力。离子束流强度过高,意味着在单位时间内有更高数量的氮离子注入到功能集流体中,能提高处理效率,但也会引起局部过热、表面溅射等问题,影响功能集流体的表面质量和性能均匀性;相应地,离子束流强度较弱,处理效率较低,可能需要更长的处理时间来达到预期的残余应力消除效果。

[0026] 通过控制氮离子束的注入剂量能够调整氮离子与金属层、聚合物层之间发生的相互作用,改变聚合物层与金属层的交界区域的结构和性能,以减轻功能集流体中的残余应力。当注入剂量过低,氮离子与功能集流体内部原子的相互作用不足,难以充分改变交界区的结构和性能,无法有效消除残余应力;当注入剂量过高,可能导致功能集流体中的材料晶格产生严重畸变、大量缺陷,甚至形成新的相,虽然能消除残余应力,但也会引起材料的其他性能如硬度、韧性等发生不利变化,不利于功能集流体综合性能的提升。

[0027] 优选地,S2中,保温温度为80-90℃,保温时间为3-5min;冷却速率为1-3℃/min,直至冷却至20-25℃。

[0028] 通过控制S2中的保温温度、保温时间以促进氮离子与材料内部结构更好地结合、迁移、促进应力消除和结构稳定,且不会对功能集流体的其他性能产生不利影响。

[0029] 第三方面,本申请提供一种极片,采用如下的技术方案:

[0030] 一种极片,其包括如上所述的功能集流体或如上所述方法制备得到的功能集流体以及位于所述功能集流体之上的电极活性材料。

[0031] 第四方面,本申请提供一种锂电池单体,采用如下的技术方案:

[0032] 一种锂电池单体,包括如上所述的极片。

[0033] 第五方面,本申请提供一种电池组,采用如下的技术方案:

[0034] 一种电池组,包括如上所述的锂电池单体。

[0035] 第六方面,本申请提供一种用电设备,采用如下的技术方案:

[0036] 一种用电设备,包括如上所述的锂电池单体或如上所述的电池组。

[0037] 综上所述,本申请具有以下有益效果:

[0038] 由于本申请中通过在功能集流体中注入氮离子并控制聚合物层与金属层交界区中的氮离子的浓度占注入集流体中的氮离子总浓度的80%以上,第一,不仅能够在交界区中形成作为增强剂的氮化铜等化合物以增强金属层的稳定性,而且氮化铜的存在能够改善交界区处的结构均匀程度和致密程度,减少交界区因结构不均匀产生的残余应力;第二,注入到金属层中的氮离子能够在金属层中产生位错和缺陷,为金属层中的应力释放提供释放途径,从而降低金属层中的残余应力水平,有助于降低功能集流体的整体残余应力;第三,注入集流体中的氮离子中也有部分会渗入到聚合物层中,导致聚合物分子链的断裂、重排和交联,改变聚合物层的内部结构和应力分布,有助于降低功能集流体的整体残余应力。

具体实施方式

[0039] 为了更好地理解和实施,下面将结合实施例对本申请的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本申请一部分的实施例,而不是全部的实施例。

[0040] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在限制本申请。

[0041] 除非另有说明,否则在说明书和权利要求书中使用的表达成分的量、反应条件等的所有数值被理解为在被术语“约”修饰。因此,除非有相反指示,否则在这里阐述的数值参数是能够根据需要获得的所需性能来变化的近似值。

[0042] 本文中所用的“和/或”是指所提及的要素之一或全部。

[0043] 本文中所用“包括”和“包含”涵盖只有所提及要素的情形以及除了所提及要素还存在其它未提及要素的情形。

[0044] 本申请中所有百分比均为重量百分比,另有说明的除外。

[0045] 除非另有说明,否则在本说明书中所用的“一”、“一种”、“一个”和“该”意在包括“至少一种”或“一种或多种”。例如,“一组分”是指一种或多种组分,因此在所述实施方案的实施可能考虑并可能采用或使用多于一种组分。

[0046] 实施例1

[0047] 一种低残余应力的功能集流体的制备方法,包括如下步骤:

[0048] S1,在聚合物层的两个表面上电镀金属层得到集流体成品,上述集流体成品置于压强为 2×10^{-3} Pa的真空氛围中,使用氮离子注入设备向上述集流体成品的两个表面注入氮离子束(氮离子束的注入能量为50keV,所述氮离子束的离子束流强度为5mA,所述氮离子束的注入剂量为 5×10^{16} 离子/ cm^2),得到预处理集流体;

[0049] S2,注入操作结束后,将上述预处理集流体于80℃下保温处理3min后以1℃/min的冷却速率冷却至20℃,即得功能集流体。

[0050] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为5 μm ,金属层(铜)的厚度为1 μm ,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比为80%。

[0051] 实施例2

[0052] 一种低残余应力的功能集流体的制备方法,包括如下步骤:

[0053] S1,在聚合物层的两个表面上电镀金属层得到集流体成品,上述集流体成品置于压强为 9×10^{-4} Pa的真空氛围中,使用氮离子注入设备向上述集流体成品的两个表面注入氮离子束(氮离子束的注入能量为100keV,所述氮离子束的离子束流强度为15mA,所述氮离子束的注入剂量为 5×10^{17} 离子/ cm^2),得到预处理集流体;

[0054] S2,注入操作结束后,将上述预处理集流体于85℃下保温处理4min后以2℃/min的冷却速率冷却至20℃,即得上述功能集流体。

[0055] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为4 μm ,金属层(铜)的厚度为1.2 μm ,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比85%。

[0056] 实施例3

[0057] 一种低残余应力的功能集流体的制备方法,包括如下步骤:

[0058] S1,在聚合物层的两个表面上电镀金属层得到集流体成品,上述集流体成品置于压强为 6×10^{-4} Pa的真空氛围中,使用氮离子注入设备向上述集流体成品的两个表面注入氮离子束(氮离子束的注入能量为150keV,所述氮离子束的离子束流强度为20mA,所述氮离子束的注入剂量为 5.5×10^{16} 离子/ cm^2),得到预处理集流体;

[0059] S2,注入操作结束后,将上述预处理集流体于90℃下保温处理5min后以3℃/min的冷却速率冷却至22℃,即得上述功能集流体。

[0060] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为6μm,金属层(铜)的厚度为2μm,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比为80%。

[0061] 实施例4

[0062] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中氮离子束的注入剂量为 5×10^{17} 离子/cm²,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0063] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为5μm,金属层(铜)的厚度为1μm,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比为90%。

[0064] 实施例5

[0065] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中将预处理集流体于80℃下保温处理5min后以1℃/min的冷却速率冷却至20℃,即得功能集流体;其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0066] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为5μm,金属层(铜)的厚度为1μm,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比为80%。

[0067] 实施例6

[0068] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中将预处理集流体于90℃下保温处理3min后以2℃/min的冷却速率冷却至20℃,即得功能集流体;其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0069] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为5μm,金属层(铜)的厚度为1μm,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比为85%。

[0070] 实施例7

[0071] 本实施例与实施例1的区别在于,S2中氮离子束的注入能量为20keV,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0072] 实施例8

[0073] 本实施例与实施例1的区别在于,S2中氮离子束的注入能量为200keV,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0074] 实施例9

[0075] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中氮离子束的离子束流强度为2mA,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0076] 实施例10

[0077] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中氮离子束的离子束流强度为30mA,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0078] 实施例11

[0079] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中氮离子束的注入剂量为 5×10^{15} 离子/cm²,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0080] 实施例12

[0081] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中氮离子束的注入剂量为 5×10^{18} 离子/cm²,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0082] 实施例13

[0083] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中氮离子束的注入能量为150keV,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0084] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为5 μm ,金属层(铜)的厚度为1 μm ,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比为55%。

[0085] 实施例14

[0086] 本实施例与实施例1的区别之处在于,S2中氮离子束的离子束流强度为20mA,其他步骤和参数设置均与实施例1保持一致。

[0087] 功能集流体中,聚合物层(聚丙烯膜)的厚度为5 μm ,金属层(铜)的厚度为1 μm ,交界区中氮离子的浓度占功能集流体中氮离子总浓度的质量占比为65%。

[0088] 对比例1

[0089] 本对比例与实施例1的区别之处在于,功能集流体中不含有氮离子。

[0090] 测试方法

[0091] 一、残余应力测试

[0092] 通过QUANTUM量子科学仪器贸易(北京)有限公司的 μ -360s型号的X射线残余应力测试仪,测试上述实施例和对比例提供的功能集流体的残余应力。

[0093] 二、粘结力测试

[0094] 使用英国Elcometer公司生产的Elcometer 510自动拉拔式附着力测试仪,测试上述实施例和对比例提供的功能集流体中金属层与聚合物层之间的粘结力。

[0095] 表1

[0096]

序号	残余应力/MPa	粘结力/N. m ⁻¹
实施例1	3.5	225
实施例2	3.6	213
实施例3	3.4	231
实施例4	3.4	228
实施例5	3.3	236
实施例6	3.7	216
实施例7	4.9	208
实施例8	4.6	213
实施例9	5.2	197
实施例10	4.8	203
实施例11	5.7	191
实施例12	5.3	195
实施例13	3.9	216
实施例14	4.2	212
对比例1	10.8	145

[0097] 结合实施例1-6、实施例13-14、对比例1和表1,可以看出,本方案中通过控制聚合物层与金属层交界区中氮离子浓度在功能集流体中总的氮离子中的占比,能够在极大程度

上消除功能集流体中的残余应力,避免功能集流体出现形变或者表面金属层出现脱落的情况,有助于提高锂电池的循环性能和安全性能。

[0098] 结合实施例1、实施例7-8和表1,可以看出,氮离子束的注入能量过低,氮离子无法有效地渗透进入到功能集流体中聚合物层与金属层的交界区中,不利于消除功能集流体中的残余应力;而当氮离子束的注入能量过高,虽然能够消除功能集流体中的残余应力,但是可能会导致功能集流体内部产生结构损伤不利于一方面,过高的注入能量可能会在材料表面产生较大的冲击力和应力,超过材料的承受能力,导致材料表面出现裂纹、剥落或其他损伤,另一方面,尽管氮离子注入的目的是去除残余应力,但如果注入能量过高,可能会在材料内部产生新的残余应力,这些残余应力可能对材料的性能和使用寿命产生不利影响。

[0099] 结合实施例1、实施例9-10和表1,可以看出,氮离子束的离子束流强度过低,注入氮离子的操作时间过长,处理效率低;而氮离子束的离子束流强度过高,会引起局部过热、表面溅射的情况,影响金属层表面的质量以及功能集流体中各区域的性能均匀性。

[0100] 结合实施例1、实施例11-12和表1,可以看出,氮离子束的注入剂量过低,无法有效消除功能集流体中的残余应力;而氮离子束的注入剂量过高,可能导致功能集流体中的材料晶格产生严重畸变和大量缺陷,降低功能集流体的硬度和韧性,在一定程度上影响了功能集流体的适用范围。

[0101] 以上实施例仅用以说明本申请的技术方案而非对本申请保护范围的限制,尽管参照上述实施例对本申请进行了详细的说明,所属领域的普通技术人员应当理解,可以对本申请的技术方案进行修改或者等同替换,但这些修改或替换均在本申请的保护范围之内。